

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09053188 A

(43) Date of publication of application: 25.02.97

(51) Int. Cl

C23C 28/00
C23C 14/06
C23C 14/58
C23C 30/00

(21) Application number: 07211643

(22) Date of filing: 21.08.95

(71) Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV

LAB INC

(72) Inventor: AKETO KUNIO
SAKATA JIRO
TAGA YASUNORI

(54) PRODUCTION OF PREFERENTIALLY ORIENTED PLATINUM THIN FILM ELECTRODE AND FUNCTIONAL ELEMENT USING THE SAME

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

START

S1 Si基板上にTa層を形成

S2 Pt-Pb合金薄膜の形成

S3 热処理によるPbO層の形成

S4 PbO層の除去

S5 残留電体薄膜の形成

S6 上部電極の形成

END

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a Pt thin film electrode having (100) orientation on an Si substrate or an amorphous SiO_2 on the Si substrate directly or via a buffer layer of Ti, Ta or the like.

SOLUTION: A Ta buffer layer is formed on an Si substrate (Si), and a Pt thin film electrode is formed thereon (S2). At this time, the Pt thin film electrode is not directly formed, and, at first, a Pt-Pb alloy thin film is formed (S3). Then, the formed Py-Pb alloy thin film is subjected to heat treatment, and while Pb is gradually oxidized, it is precipitated on the surface (S4). Thereafter, the PbO layer formed on the surface after the heat treatment is removed (S5) to form the Pt thin film electrode. Thus, a Pt thin film having (100) orientation can be obt., and on this Pt thin film electrode 4, a lead titanate lanthanum ferroelectric thin film composed of a tetragonally-structured dielectric thin film in which the C axis is orientated can be obt. (S6).

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-53188

(43)公開日 平成9年(1997)2月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C	28/00		C 23 C	28/00
14/06			14/06	B
14/58			14/58	N
30/00			30/00	B
				A

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全6頁)

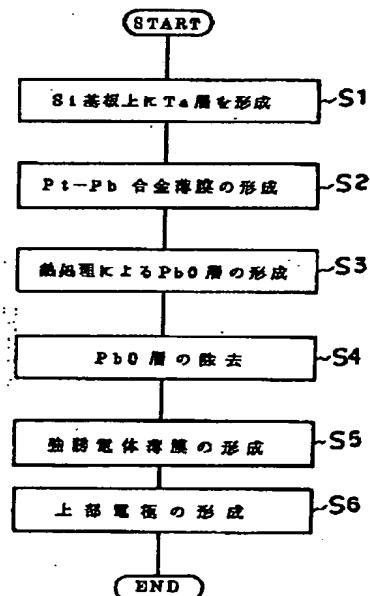
(21)出願番号 特願平7-211643	(71)出願人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1
(22)出願日 平成7年(1995)8月21日	(72)発明者 明渡 邦夫 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
	(72)発明者 坂田 二郎 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
	(72)発明者 多賀 康訓 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
	(74)代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

(54)【発明の名称】 優先配向したPt薄膜電極の製造方法およびこれを用いた機能素子

(57)【要約】

【課題】 Si基板もしくはSi基板上アモルファスSiO₂上に直接もしくはTi、Ta等のバッファ層を介して、(100)配向性を有するPt薄膜電極を製造する。

【解決手段】 Si基板2上にTaバッファ層3を形成し(S1)、その上にPt薄膜電極4を形成する(S2)。このとき、Pt薄膜電極4を直接形成するのではなく、まずPt-Pb合金薄膜を形成する(S3)。そして、形成されたPt-Pb合金薄膜を熱処理し、Pbを徐々に酸化しながら表面に析出させる(S4)。その後、熱処理後表面に形成されたPbO層を除去する(S5)ことによって、Pt薄膜電極4を形成する。これによって、(100)配向性を有するPt薄膜を得ることができ、このPt薄膜電極4上に正方晶構造誘電体薄膜であるc軸配向のチタン酸鉛ランタン強誘電薄膜5を得る(S6)ことができる。



実施形態の処理フロー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にPt-Pb合金薄膜を形成し、形成されたPt-Pb合金薄膜を酸素含有気体中で熱処理し表面にPbO層を形成し、表面に形成されたPbO層を除去し、(100)配向性を有するPt薄膜電極を得ることを特徴とする優先配向したPt薄膜電極の製造方法。

【請求項2】 上記Pt-Pb合金薄膜中のPb濃度が20~60at.%であることを特徴とする請求項1記載の優先配向した白金電極の製造方法。

【請求項3】 上記熱処理に使用する酸素含有気体は、その酸素含有率が0.01%以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の優先配向したPt薄膜電極の製造方法。

【請求項4】 上記熱処理において、その熱処理温度が300°C以上であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の優先配向したPt薄膜電極の製造方法。

【請求項5】 上記基板がSi基板またはSi基板の表面にSiO₂層が形成されたSiO₂/Si基板であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の優先配向したPt薄膜電極の製造方法。

【請求項6】 上記基板がSi基板またはSi基板の表面にSiO₂層が形成されたSiO₂/Si基板上にTiまたはTa層を形成し、この上にPt-Pb合金薄膜を形成することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の優先配向したPt薄膜電極の製造方法。

【請求項7】 SiまたはSiの表面にSiO₂層が形成されたSiO₂/Siからなる基板と、この基板上に形成された(100)配向性を有するPt薄膜電極と、このPt薄膜電極上に形成されたc軸配向を有する正方晶構造強誘電体層と、を有することを特徴とする機能素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Si基板もしくはSi基板上アモルファスSiO₂上に直接もしくはTi、Ta等のバッファ層を介して形成されたPt薄膜電極の製造方法に関する。特に、焦電型赤外線センサ、不揮発性メモリや圧電センサ等に用いられる、正方晶構造誘電体薄膜を作製する場合の電極として有用な(100)配向性を有するPt電極の製造方法に関する。また、本発明は、このようにして形成された機能素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、強誘電体薄膜や圧電体薄膜等を電気的、光学的に利用した機能素子が開発されている。該機能素子には、例えば強誘電体を利用した焦電型赤外線センサ、不揮発性メモリ、圧電体を利用した圧力センサなどがある。このような機能素子では、薄膜の結

晶方位によって特性の変化するものが多い。すなわち、薄膜の結晶配向方位によっては性能を100%引き出せたり、全く引き出せない場合もある。このため、素子の性能向上には薄膜の結晶配向方位が重要である。

【0003】例えば、ペロブスカイト構造の強誘電体の一種であるチタン酸鉛系強誘電体の多くは、その結晶構造が正方晶構造であり、c軸方向に自発分極を持つ。このため、c軸を基板と垂直方向に配向させる(c軸配向)ことにより、基板と垂直方向の自発分極を最大にすることができ、これを用いて作製した機能素子が最大限の性能を発揮することができる。

【0004】それに対して、無配向多結晶膜やc軸以外の結晶方位に配向した膜では、基板と垂直方向の自発分極を最大にすることができず、これを用いて作製した機能素子は十分な性能が発揮されない。特に、a軸を基板と垂直に配向させた(a軸配向)場合は上述のような機能素子の特性は全く得られない。

【0005】このように、ペロブスカイト構造チタン酸鉛系強誘電体薄膜を形成する場合において、結晶配向方位の制御が重要な要素となっている。

【0006】薄膜の結晶配向方位は、自然配向する場合を除いて、膜形成時の下地電極の結晶配向方位の影響を受けて決定される。よって、下地電極および基板を適切に選択することが、結晶配向方位の制御に対して有効な手段であるといえる。

【0007】チタン酸鉛系強誘電体薄膜を形成する場合に、下地電極として白金(Pt)がよく用いられる。Ptは高融点金属であり、しかも酸化されにくいで誘電体との界面にPt酸化層を形成せず、素子の性能を劣化させないという利点を有する。しかも、c軸配向膜形成に際しても利点を有する。

【0008】Ptの結晶構造は格子定数が3.92オングストロームの面心立方格子であり、その(100)面は一辺が3.92オングストロームの正方形をしている。それに対して、例えば強誘電体としてチタン酸鉛を選択した場合、チタン酸鉛の結晶はa軸方向の格子定数が3.90オングストロームであり、その(100)面は一辺が3.90オングストロームの正方形をしておりPt(100)面と近似している。このため、Pt(100)面上にチタン酸鉛のc軸配向膜を形成することが可能となっている。

【0009】しかし、アモルファス基板、例えば通常IC基板として用いられるSiO₂/Si基板上にスパッタ法によりPtを形成した場合、(111)自然配向膜となる。このため、このPt上に例えばチタン酸鉛薄膜を形成した場合、c軸配向膜は得らなかった。従って、このようにして製造した素子では十分な性能を引き出すことはできず、該薄膜を機能素子に好適に用いることはできなかった。

【0010】そこで、従来より、c軸配向膜を得るため

に、基板として単結晶MgO(100)を用い、その上に若干の酸素の存在下でのスパッタリングによりPtを堆積させ(100)配向させる手法がとられている。この手法を用いれば、チタン酸鉛のc軸配向膜の形成が可能であり、機能素子に好適に用いることができる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】ところが、近年機能素子一般に対して、高機能化、インテリジェント化が要求されるようになり、そのためには素子部とIC部とを一体化することが必要である。通常、IC部を構成するための基板としてSi基板が用いられており、素子部とIC部を一体化させた機能素子を作製するためには、Si基板を用いて素子を形成することが必要となる。

【0012】Si基板を用いて誘電体薄膜を形成する場合、Si基板もしくはSi基板上のSiO₂上に直接もしくはTi、Ta等のバッファ層(密着層)を介して、Pt層をスパッタリング法で形成した上に、誘電体薄膜を形成する構成のものが従来から提案されている。

【0013】しかし、前述したようにSi基板もしくはSi基板上のSiO₂上に、直接もしくはTi、Ta等のバッファ層を介してPtのような面心立方体の結晶構造をとる金属を薄膜化させる場合、表面エネルギーが最も小さくなる(111)配向性をとりやすく、このようなPt層を機能素子として好適に用いることはできない。

【0014】そこで、Si基板もしくはSi基板上のSiO₂上に(100)配向性のMgO層を形成し、この上にPt薄膜を形成する手法が提案されている。しかし、MgO層形成のための専用のプロセスが必要となり、コストの面で実用上問題がある。

【0015】本発明の目的は、誘電体薄膜を作製する場合の電極として有用であり、Si基板もしくはSi基板上アモルファスSiO₂(SiO₂/Si)上に直接もしくはTi、Ta等のバッファ層を介して形成された(100)配向性を有するPt薄膜電極の製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明は、(100)配向性を有するPt薄膜上に正方晶構造誘電体薄膜をc軸配向させることができることに注目し、正方晶構造誘電体薄膜をc軸配向させることで、焦電型赤外線センサ、不揮発性メモリや圧力センサ等に好適に用いることができる誘電体薄膜素子用電極である(100)配向性を有するPt薄膜の製造方法を提供するものである。

【0017】本発明の(100)配向性を有するPt薄膜電極の製造方法は、基板上にPt-Pb合金層を形成した後、このPt-Pb合金薄膜を酸化雰囲気で熱処理することを特徴としている。そして、この熱処理によりPbを徐々に酸化しながら表面に析出させ、熱処理後表面に形成されたPbO層を除去することを特徴とする。

【0018】ここで、(100)配向性を有すると言えるためには、下記式で定義される配向率αが、0.5以上であることが必要である。

$$[0019] \alpha = I(200) / \{I(111) + I(200) + I(220) + I(311)\}$$

ここで、I(111)、I(200)、I(220)およびI(311)は粉末サンプルで規格化した(111)、(200)、(220)、および(311)面からのX線回折強度である。

【0020】また、Pt-Pb合金薄膜は、Pbを20~60 at. % (atom%) 含み、残部がPtおよび微量元素からなる組成を有することが好ましい。

【0021】このような合金薄膜の製造方法は限定的ではないが、例えばPtおよびPbのターゲットを用いて同時にスパッタリングを行うマルチターゲットスパッタリング法により形成可能である。または、表面にPbO層を形成したPt(111)自然配向膜を水素ガス等の還元雰囲気中でアニール処理することによっても形成可能である。

【0022】このようにして形成されたPt-Pb合金薄膜は、Pt相とPt-Pb相からなり、(111)配向性を有する。Pt-Pb合金薄膜の膜厚は限定的ではないが、例えば下地電極に使用した場合において適切な厚さである1000~2000オングストロームするのが好適である。

【0023】また、Pt-Pb合金薄膜の熱処理温度は、300°C以上、好ましくは400°Cから500°Cが好適である。

【0024】さらに、熱処理雰囲気は限定的ではないが、0.01%以上の酸素ガスを含んでいることが好ましく、0.1~10%の酸素ガスを含んだ窒素ガスがより好ましい。

【0025】表面に形成されたPbO層は、望ましくは酢酸で除去されるが、硝酸、アルカリ、酢酸鉛、塩化アンモニウム、塩化カルシウムの水溶液によっても除去可能である。また、PbO層除去後Pt表面にPtとPbOとの混合層が形成されている場合があるが、該混合層は、例えばArイオンミリングにより除去可能である。

【0026】前述したようにSi基板もしくはSi基板上のSiO₂上に、直接もしくはTi、Ta等のバッファ層を介してスパッタ法などにより(100)配向性を有するPt電極を形成することは困難である。なぜならば、Si基板もしくはSi基板上のSiO₂上に、直接もしくはTi、Ta等のバッファ層を介してPtのような面心立方体の結晶構造をとる金属を薄膜化させる場合、表面エネルギーが最も小さくなる(111)配向性をとりやすいからである。

【0027】そこで、本発明者は、Pt薄膜を(100)配向させることができるとすべく検討した結果、Pt-Pb合金薄膜を熱処理し、かつ熱処理後表面に形成さ

れたPbO層を除去することを特徴とするPt薄膜電極の製造方法を見出した。この製造方法を用いれば、Pt薄膜を(100)配向させるという課題を達成することができる。

【0028】ここで、本発明により、上記効果が得られる機構の詳細は不明であるが、Pt-Pb合金薄膜を熱処理することにより合金中のPbが徐々に酸化されて表面に析出し、PbがぬけることによってPtの再配列が促進されて(100)への再配列が起こり、(100)配向性を有するPtが得られたのではないかと考えられる。

【0029】このように、本発明によれば、Si基板もしくはSi基板上のSiO₂上に、直接もしくはTi、Ta等のバッファ層を介して(100)配向性を有するPt薄膜電極を形成することができる。これにより、該Pt薄膜電極上に正方晶構造誘電体薄膜をc軸配向させることが可能となる。よって、本発明の製造方法により形成された誘電体、膜素子は焦電型赤外線センサ、不揮発性メモリや圧力センサ等に好適に用いることができる。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態について、図面に基づいて説明する。図1は、本実施形態の製造方法によって作製された機能素子である誘電体薄膜素子を示しており、誘電体薄膜素子1は、(100)面のSi基板2上に、電極とSi基板との密着性を向上させ、かつSiが電極へ拡散するのを防ぐために一般によくとられる方法であるバッファ層としてTaバッファ層3、(100)配向性を有するPt薄膜電極4、チタン酸鉛ランタン強誘電薄膜5、および上部電極6を有する。

【0031】この図1に示す誘電体薄膜素子1は、図2に示すように、以下の要領で作製した。

【0032】まず、Si基板2上にRFマグネットロンスパッタリングにより厚さ約1000オングストロームのTaバッファ層3を基板温度300°Cで形成した(S1)。次に、Taバッファ層3上に、PtおよびPbの2つのターゲットを用い、それぞれのターゲットに加えられるRF(高周波)パワーを制御することによって、膜の組成を制御する手法であるRFマグネットロンマルチスパッタリングにより、厚さ約1000オングストロームのPtを30at.%含むPt-Pb合金薄膜を基板温度300°Cで形成した(S2)。

【0033】このようにして形成されたPt-Pb合金薄膜は、Pt相とPt-Pb相からなり(111)配向した。次に、形成されたPt-Pb合金薄膜/Ta/Si基板を、酸素ガスを0.1%含む窒素ガス雰囲気中で400°Cの熱処理を行った(S3)。熱処理により、Pt-Pb合金薄膜からPbが酸化されながら分離して表面にPbO層を形成し、PbO/Pt/Ta/Si構造に変化した。

【0034】次に、表面PbO層を酢酸により洗浄し、PbO層を除去した(S4)。そして、このPbO層を除去した後、Arイオンエッチングによる表面洗浄を行って、RFマグネットロンスパッタリングによりチタン酸鉛ランタン強誘電薄膜5を形成した(S5)。最後に、Auを蒸着して上部電極6を形成し(S6)、誘電体薄膜素子1を作製した。

【0035】図3に本実施形態の表面PbO層除去後のオージェ電子分光による深さ方向分析を示す。表面に30オングストローム以下のPtとPbOとの混在層がみられるものの、Pt層内にはPbがほとんど存在しないことが確かめられた。

【0036】図4に本発明の製造方法により作製されたPt薄膜電極の熱処理前後におけるX線回折パターンを示す。熱処理前は、Pt相およびPt-Pb相の(111)配向膜であったのに対して、熱処理後Pt-Pb相は消失しPt相のみが存在している。そして、Pt相の結晶配向方位は(100)であり、その配向率αとして、0.82が得られた。なお、結晶方位(100)は、X線回折によると(200)であり、図には(200)と記載してある。

【0037】よって、図3とあわせて、本発明の製造方法により(100)配向性を有するPt薄膜電極の作製が可能であることがわかった。

【0038】図5にPt-Pb合金薄膜におけるPb含有量とPt(100)配向率αとの関係を示す。Pb含有量が20%から60%の範囲で、配向率αが0.4を超えており、すなわちPt-Pb合金薄膜中のPbの含有率を20~60at.%とすることで(100)配向性を有するPt薄膜電極が得られることが確かめられた。

【0039】図6にPt(100)配向率αとチタン酸鉛ランタン薄膜のc軸配向率βの関係を示す。ここで、c軸配向率βは下記式で定義される。

$$\beta = I(001) / \{ I(001) + I(100) + I(101) + I(110) + I(111) \}$$

但し、I(001)、I(100)、I(101)、I(110)およびI(111)は粉末サンプルで規格化した(001)、(100)、(101)、(110)、および(111)面からのX線回折強度である。

【0041】図6から明らかなように、Pt(100)配向率αが大きいほど、チタン酸鉛ランタン薄膜のc軸配向率βも大きくなっている。このように、本実施形態の製造方法によって作製された(100)配向性を有するPt薄膜電極を用いることにより、チタン酸鉛ランタン薄膜等の正方晶系誘電体薄膜をc軸配向させることができる。従って、得られた誘電体薄膜を利用して、高性能の焦電型赤外線センサ、不揮発性メモリや圧電センサを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施形態の製造方法により製造された膜構成を示す概略断面図である。

【図2】 本発明の実施形態の製造方法を示すフローチャートである。

【図3】 本発明の実施形態の製造方法により製造された膜の表面PbO層除去後のオージェ電子分光による深さ方向分析を示す図である。

【図4】 本発明の実施形態製造方法により作製されたPt薄膜電極の熱処理前後におけるX線回折パターンを

示す図である。

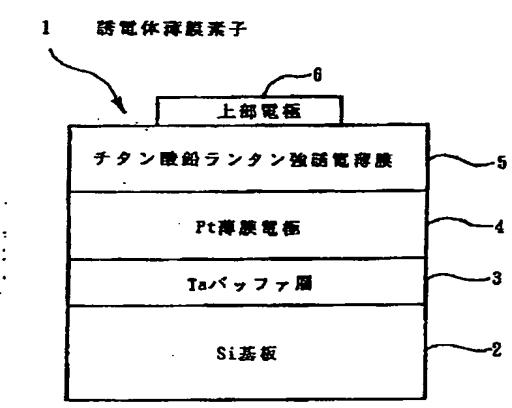
【図5】 Pt-Pb合金薄膜におけるPb含有量とPt(100)配向率 α との関係を示す図である。

【図6】 Pt(100)配向率 α とチタン酸鉛ランタン薄膜のc軸配向率 β の関係を示す図である。

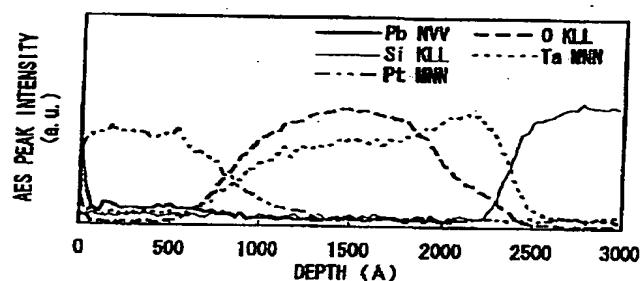
【符号の説明】

1 誘電体薄膜素子、2 Si基板、3 Taバッファ層、4 Pt薄膜電極、5 チタン酸鉛ランタン強誘電薄膜、6 上部電極。

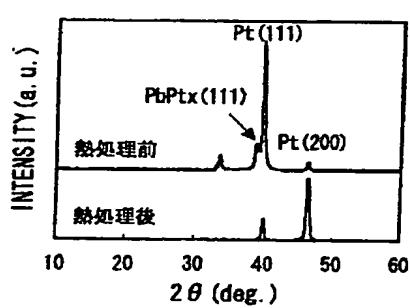
【図1】



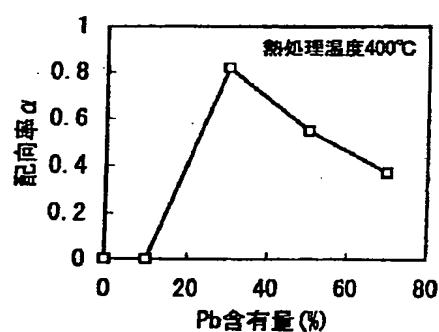
【図3】



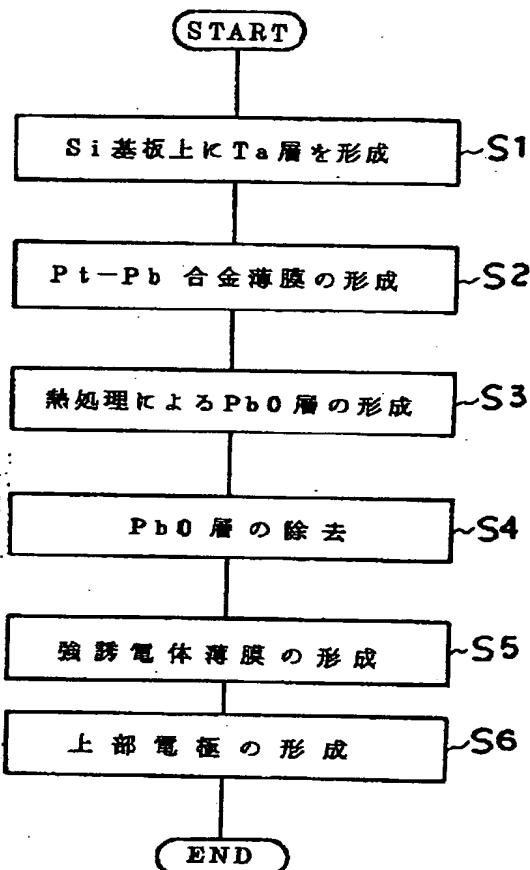
【図4】



【図5】



【図2】



実施形態の処理フロー

【図6】

